

Zur Chemie der Selen-Stickstoffverbindungen, 3. Mitt.¹

Salze der Imido-diselensäure

Von

Alfred Engelbrecht

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Oktober 1961)

Darstellung und Eigenschaften von Silber- und Kaliumsalzen der Imido-diselensäure werden beschrieben; Infrarot-Spektren sowie *Debye-Scherrer*-Diagramme dieser erstmalig dargestellten Verbindungen werden zu ihrer Charakterisierung mitgeteilt.

A. Darstellung und Isolierung von Imido-diselenaten

Nachdem es uns gelungen war, durch alkalischen Abbau des cyclischen Triselenimidions, $(\text{O}_2\text{Se} \cdot \text{N})_3^{3-}$, mehrere Salze der Diimido-triselensäure $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{O}_3\text{SeNSeO}_2 \cdot \text{NSeO}_3]$ darzustellen¹, bemühten wir uns, ein Salz der Imido-diselensäure $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{O}_3\text{SeNSeO}_3]$ aus dem Gemisch von Polyimidoselenaten $[\text{O}(\text{O}_2\text{SeN})_n\text{SeO}_3]^{(n+2)-}$ mit $n = 0$ (Selenat) bis $n =$ etwa 10 herauszutrennen, wie man es aus dem Produkt der Umsetzung von SeO_2F_2 mit Ammoniak unter gewissen Bedingungen erhält².

Es war jedoch trotz wiederholter fraktionierter Kristallisation der leicht wasserlöslichen Kalium- und Ammoniumverbindungen nie gelungen, diese Homologen in ausreichendem Maße zu trennen. Ebenso konnte kein Fällungskation gefunden werden, welches eine ausreichende Trennwirkung zeigte.

Es wurden daher die Polyimido-selenate durch Kochen mit starker Lauge vollständig zu einem Gemisch aus Selenat und dem ebenfalls gegen Alkalien beständigen Imidodiselenat, abgebaut. Jedoch auch bei diesem binären Gemisch waren viele Versuche zur Abtrennung des im Überschuß

¹ 2. Mitt.: *A. Engelbrecht* und *F. Clementi*, *Mh. Chem.* **92**, 570 (1961).

² 1. Mitt.: *A. Engelbrecht* und *F. Clementi*, *Mh. Chem.* **92**, 555 (1961).

vorhandenen Selenates vorerst erfolglos. Weitgehend gleiche Löslichkeiten der Salze mit den Kationen: NH_4^+ , K^+ , Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Co(III) -hexammin, und Benzidin vereitelten jede spezifische Ausfällung.

Lediglich bei den Bariumsalzen zeigte das Selenat eine geringere Löslichkeit, jedoch waren viele diesbezüglich unternommene Trennversuche zu Anfang ebenfalls erfolglos, weil das Imidodiselenat bei Gegenwart von Barium-Ionen außerordentlich leicht in Selenat überging.

Folgende Trennmethode führte letztlich zu chromatographisch reinen und selenat-freien Imido-diselenaten:

Die durch Abbau der höheren Polyimido-selenate und des Triselenimidides mit 8 n KOH (6 Stdn. Rückflußkochen) erhaltene Lösung wurde nach Verdünnen vorsichtig unter Eiskühlung soweit mit Essigsäure neutralisiert, daß die daraus fällbaren Silbersalze eben noch durch mitfallendes Ag_2O dunkel gefärbt waren. Diese Fällung, enthaltend Silberselenat, Imido-diselenat, Acetat und Oxyd, wurde in verd. NH_3 -Lösung gelöst und daraus mit einem, nach der relativen Intensität des Selenatfleckes im Papierchromatogramm geschätzten, geringen Überschuß an Bariumacetat gefällt. Das Filtrat dieser Lösung, welches nun selenatfrei war und das Silber-diaminsalz der Imido-diselensäure enthielt, wurde wieder mit Essigsäure vorsichtig neutralisiert, bis das gelbe bis hellorange $\text{Ag}_3(\text{O}_3\text{SeNSeO}_3)$ weitgehend gefällt war und Silberacetat zu fallen begann. Nach mehrmaligem Auswaschen mit heißem Wasser und Methanol war das Silber-imido-diselenat analysenrein.

Die Umwandlung in das K-Salz erfolgte durch Umsatz mit einem geringen Überschuß KJ und sofortige Fällung des Filtrates mit Dioxan. Die sich dabei absetzende, viskose, salzhaltige Bodenphase wurde abgetrennt und kristallisierte sofort nach Zugabe von Methanol, wobei der Überschuß KJ in Lösung ging.

Mit der Isolierung von Imido-diselenaten sind nun die drei ersten Glieder der Reihe $[\text{O}(\text{O}_2\text{SeN})_n\text{SeO}_3]^{(n+2)-}$ bekannt. Die außerordentliche Ähnlichkeit der beschriebenen Verbindungen bestätigt sie als Glieder einer homologen Reihe.

B. Eigenschaften.

Wie schon die Darstellung beweist, ist das Anion $(\text{O}_3\text{SeNSeO}_3)^{3-}$ gegen Lauge bemerkenswert stabil, dagegen zersetzt es sich in saurer Lösung binnen weniger Sekunden zu Selenat. Die Fällungsreaktionen zeigen seine große Ähnlichkeit mit dem Triselenimidion und seinem nächsten Homologen, dem Diimido-triselenat¹:

Silber: hellgelber, bis oranger Niederschlag, lösl. NH_3 , unlösl. HNO_3 .

Thallium(I): weißer, kristalliner Niederschlag, lösl. in viel H_2O und HNO_3 .

Hexammin-cobalt(III): gelber Niederschlag, unlösl. HNO_3 .

Benzidin und Blei: weiße Niederschläge, unlösl. HNO_3 .

Barium: kein Niederschlag in neutraler Lsg., weiße Fällung in konz., schwach ammoniakal. Lsg., welche sich in Säuren löst, sehr schnell aber als BaSeO_4 fällt.

Kalium: extrem lösl. in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion.

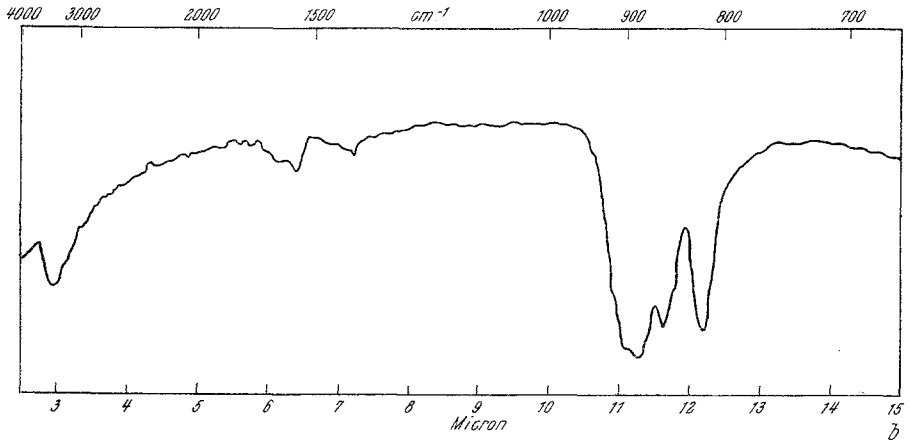
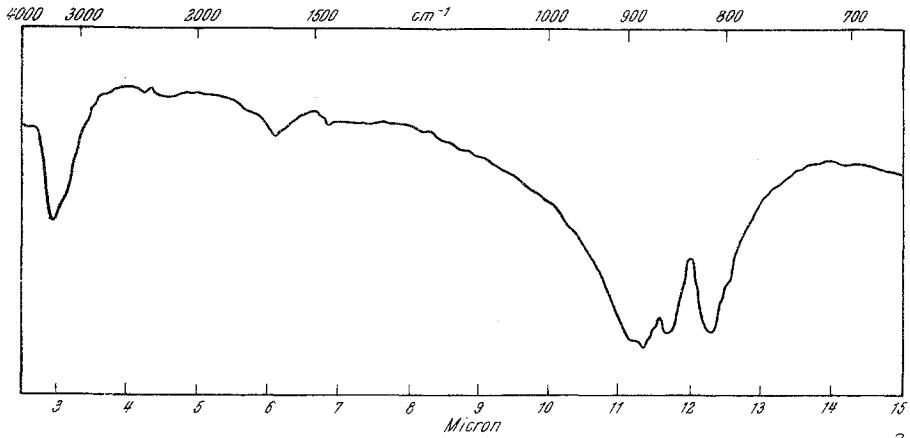


Abb. 1. Infrarot-Aufnahmen
oben: K-Imido-diselenat, $\text{K}_2(\text{O}_3\text{SeNSeO}_3)$
unten: Ag-Imido-diselenat, $\text{Ag}_2(\text{O}_3\text{SeNSeO}_3)$

Die untersuchten Kalium- und Silbersalze sind thermisch labil und verpuffen beim Erhitzen gegen 200°C , das Silbersalz zersetzt sich auch heftig auf Schlag und beim Übergießen mit konz. HCl .

C. Analyse.

Analysiert wurde nur das Silbersalz, jedoch stimmen die Infrarot-Spektren des Kalium- und Silbersalzes praktisch überein. Außerdem be-

wies die papierchromatographische Analyse des aus dem Silbersalz gewonnenen Kaliumsalzes dessen Einheitlichkeit und bestätigte die postulierte² Stellung zwischen Selenat und bereits beschriebenem Diimidotriselenat.

$\text{Ag}_3\text{Se}_2\text{O}_6\text{N}$. Ber. Se 26,70, N 2,37, Ag 54,71.
Gef. Se 26,4, N 2,2, Ag 54,7.

D. Infrarot-Aufnahmen (Abb. 1 a, b).

Verwendet wurde ein Perkin-Elmer Gerät „Infracord Model 137“; beide Substanzen wurden mit KBr verpreßt.

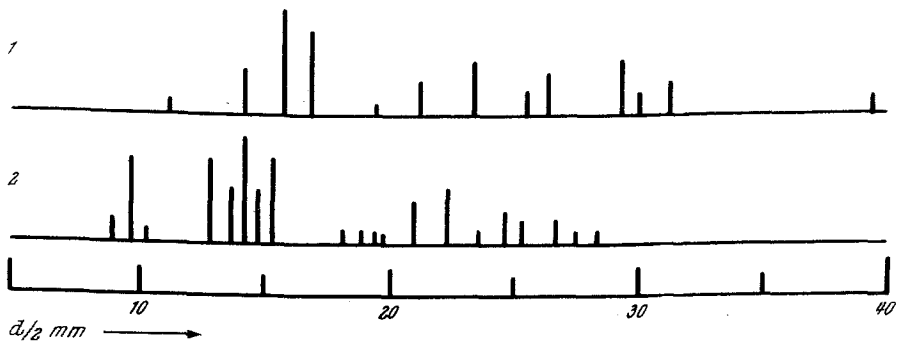


Abb. 2. Debye-Scherrer-Aufnahmen

Aufnahmebedingungen: Cu-Strahlung, ungefiltert, Kameradurchmesser 57,3 mm,
Mark-röhrchen 0,3 mm, 40 kV, 17 mA

1 Ag-Imido-diselenat, $\text{Ag}_3(\text{SeO}_3\text{NSeO}_2)$
2 K-Imido-diselenat, $\text{K}_3(\text{SeO}_3\text{NSeO}_2)$

E. Debye-Scherrer-Aufnahmen.

In Abb. 2 sind die Hauptlinien der Pulverdiagramme von K- und Ag-Salz der Imido-diselensäure mit $d/2$ als Abstand der Linien vom Strahlungsmittelpunkt in mm und ihre relative Intensität graphisch dargestellt.